

SÉRIE A, N° 907

N° D'ORDRE :

1724

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. LI Shou Houa

Licencié ès sciences physiques, Ingénieur agricole

1^{re} THÈSE. — PERMÉABILITÉ SÉLECTIVE DES MEMBRANES POLARISÉES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 juin 1922 devant la Commission d'examen.

MM. URBAIN..... *Président.*

JEAN PERRIN..... } *Examineurs*
RABAUD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922

2

SÉRIE A, N° 907

N° D'ORDRE :

1724

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. LI Shou Houa

Licencié ès sciences physiques, Ingénieur agricole

1^{re} THÈSE. — PERMÉABILITÉ SÉLECTIVE DES MEMBRANES POLARISÉES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 juin 1922 devant la Commission d'examen.

MM. URBAIN..... *Président.*

JEAN PERRIN... }
RABAUD } *Examineurs.*



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof.*... Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. } P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ
BOUTY.

E. PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.

G. BONNIER..... Botanique.

KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.

GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.

HALLER..... Chimie organique.

JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).

JANET..... Electrotechnique générale.

WALLERANT..... Minéralogie.

ANDOYER..... Astronomie.

PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécan. céleste.

HAUG..... Géologie.

H. LE CHATELIER. Chimie générale.

G. BERTRAND... Chimie biologique.

M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.

CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés)

C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.

G. URBAIN..... Chimie minérale.

EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.

MARCHIS..... Aviation.

JEAN PERRIN..... Chimie physique.

G. PRUVOT..... Anatomie et physiologie comparées.

ABRAHAM..... Physique.

CARTAN..... Mécanique rationnelle.

Professeurs..... } Cl. GUICHARD... Géométrie supérieure.

LAPICQUE..... Physiologie.

GENTIL..... Géographie physique.

VESSIOT..... Théorie des groupes et calc. des variat.

COTTON..... Physique générale.

DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.

C FABRY..... Physique.

CHARLES PÉREZ... Zoologie

LÉON BERTRAND... Géologie appliquée et géologie région.

DANGEARD..... Botanique (Enseignement P. C. N.).

LESPIEAU..... Théories chimiques.

LEDUC..... Physique théorique et phys. céleste.

MONTEL..... Mathématiques générales.

MAURAIN..... Physique du Globe.

HEROUARD..... Zoologie.

RÉMY PERRIER... Zoologie (Enseignement P. C. N.).

SAGNAC..... Physique théorique et physique céleste.

RABAUD..... Biologie expérimentale.

PORTIER..... Physiologie.

BLAISE..... Chimie organique.

PÉCHARD..... Chimie (Enseignement P. C. N.).

AUGER..... Chimie analytique.

M. GUICHARD..... Chimie minérale.

GUILLET..... Physique.

Secrétaire..... D. TOMBECK

A MONSIEUR JEAN PERRIN

Professeur à la Sorbonne

*Hommage de reconnaissance
et de respectueuse affection.*

A MONSIEUR PIERRE GIRARD

Hommage reconnaissant.

PERMÉABILITÉ SÉLECTIVE DES MEMBRANES POLARISÉES

CHAPITRE PREMIER

Introduction

Si les principes et les méthodes de la chimie nous ont permis de reproduire artificiellement, dans les laboratoires, la plupart des produits naturels qu'on peut extraire de la matière vivante, en revanche il est bien digne de remarque que parmi les corps élaborés par les animaux et les végétaux, le nombre de ceux que nous sommes capables de reproduire *dans les mêmes conditions et par les mêmes mécanismes* est excessivement restreint. Et par ces corps nous n'entendons pas ici seulement les composés du carbone qui constituent le domaine propre de la Chimie organique, mais également les composés minéraux (les acides, les sels et les bases). C'est exclusivement de ceux-ci que nous nous occuperons au cours de ce travail.

Un des exemples les plus simples et les plus topiques qu'on puisse citer pour caractériser la position et les difficultés du problème est celui de l'élaboration de HCl par les cellules fonctionnellement différenciées des glandes de l'estomac. Il y a dans le liquide intérieur des cellules des glandes gastriques en ions H^+ et Cl^- et aussi en molécules entières de quoi faire HCl ; et la concentration de cet acide y correspond à une solution environ 1/5 normal ; alors qu'avec la très petite teneur du sang en ions H^+ provenant de la dissociation de l'acide carbonique et des molécules d'eau il n'y aurait de quoi faire que des traces indécélables d'HCl.

Devant ce problème comme devant tous les problèmes chimiques que pose l'étude de la matière vivante, le point de vue des chimistes qui l'étudièrent fut essentiellement

réactionnel, tout processus se traduisant à leurs yeux par une équation de réaction plus un effet thermique. Ils ont donc commencé par supposer que la cellule gastrique accumulait des composés chlorés (NaCl), puis il s'agissait avec ce NaCl de faire HCl. Malheureusement le seul acide offert par l'organisme est l'un des moins dissociés, l'un des plus faibles que nous connaissons : l'acide carbonique. S'il s'agissait d'une réaction *in vitro*, un chimiste n'oserait pas écrire l'équation



Mais *in vivo* on estime que tout est possible.

La critique la plus générale qu'on est conduit à formuler contre ce point de vue réactionnel, c'est qu'il ne tient pas compte de cette donnée fondamentale, que le Chimisme minéral des organismes vivants est essentiellement lié aux processus d'échanges (échanges d'ions en l'espèce) entre les cellules vivantes et leur milieu. Et si l'on fixe son attention sur ces processus d'échanges, on arrive à cette conclusion que pour expliquer l'apparition de groupements ioniques nouveaux dans la cellule et dans le milieu qui la baigne on est contraint d'attribuer à la paroi cellulaire les propriétés d'un filtre sélectif vis-à-vis des ions qui diffusent d'un milieu vers l'autre milieu.

Les données de l'expérience (encore peu nombreuses en raison des difficultés techniques) sont d'ailleurs en bon accord avec cette représentation.

A notre connaissance, c'est au Hollandais Hamburger ⁽¹⁾ que revient le mérite des premières investigations sur la perméabilité des parois vivantes aux ions des milieux qu'elles séparent. Il utilisa comme objet d'étude les globules rouges du sang et tenta de déterminer par le moyen de l'analyse quantitative le nombre des anions et des cations d'un sel donné qui diffusent dans le même temps à travers la paroi

⁽¹⁾ *Archives Inter. de Physiologie*, 1910-1911.

cellulaire du milieu d'émulsion vers le milieu cytoplasmique. La question se posait alors de savoir si ces anions et ces cations franchissaient la paroi en proportions chimiquement équivalentes conformément à la représentation de Nernst dans sa théorie de la diffusion d'un sel dissocié, ou bien au contraire si, au niveau de cette paroi, il y avait rupture de cette équivalence, l'un des 2 ions franchissant seul l'obstacle, ou, tout au moins en proportion nettement prépondérante par rapport à l'ion de signe inverse. Ce n'est pas ici le lieu de discuter ces expériences qui peuvent prêter à certaines critiques. Nous reproduirons seulement les conclusions de l'auteur à savoir que « la mesure suivant laquelle les métaux traversent les hématies ne va pas de pair avec celle suivant laquelle les radicaux acides y pénètrent dans les mêmes conditions ».

De plus récentes observations furent faites par M. le Professeur Molliard au cours de ses recherches si riches d'enseignements sur cette question essentielle des échanges cellulaires. Elles sont relatives au *Sterigmatocystis nigra* cultivé en milieu synthétique et pour un sel donné NH_4Cl elles montrent un exemple indiscutable d'une perméabilité sélective des parois du mycélium aux ions ammonium présents dans le milieu.

Enfin la question fut reprise ces temps derniers par MM. Pierre Girard, Mestrezat et Morax. C'est à travers la cornée de l'œil vivant et en place de l'animal vivant qu'ils étudièrent le passage simultané vers l'humeur aqueuse des anions et des cations d'une série de sels dissous dans des solutions baignant l'œil. Ces expériences étant en cours de publication nous ne pouvons ici les analyser. Nous nous contenterons de dire qu'elles donnent une démonstration précise de la perméabilité sélective vis-à-vis des ions, d'une paroi vivante (la cornée en l'espèce).

Mais il reste à comprendre le mécanisme de cette perméabilité sélective.

L'objet de ce travail qui m'a été conseillé par M. Pierre Girard et que j'ai poursuivi aidé de ses conseils, a été de tâcher de réaliser *in vitro* un schème physique capable de suggérer une représentation — nécessairement approchée — de cette propriété remarquable. Le point de vue indiqué par P. Girard dans des publications antérieures ⁽¹⁾ peut se résumer de la sorte :

Lorsqu'on étudie le comportement d'une cellule vivante autonome (hématie, bactérie, etc.) soumise à l'action d'un champ électrique, on voit qu'elle se déplace vers un pôle. Tout se passe comme si sa paroi, ou plutôt une mince couche liquide adhérente à celle-ci était revêtue de charges électriques d'un signe donné auxquelles font vis-à-vis un nombre égal de charges d'un signe inverse. C'est la couche double d'Helmholtz, représentation sans doute hypothétique, mais qui se montra singulièrement féconde dans les divers domaines de l'électricité.

Or, devant l'impossibilité de rattacher à la « structure » (c'est-à-dire aux dimensions des interstices intermédiaires des parois) l'explication du « tri » sélectif des anions et des cations qui s'effectue à leur niveau (voici en effet plus de vingt ans qu'a fait faillite la théorie du « filtre atomique » de Traube) il était naturel de songer au rôle possible de cette couche double, sorte de feuillet électrique dont l'étude du déplacement des cellules nous a suggéré l'existence.

Déjà sur des cellules vivantes, des hématies en l'espèce, quelques indications dans cet ordre d'idées furent recueillies par M. Pierre Girard ⁽²⁾ qui montra qu'il existait une relation étroite entre la valeur du moment électrique de cette couche double (qu'il est possible d'accroître ou d'abaisser par l'introduction dans le milieu de suspension soit d'ions

⁽¹⁾ *Journal de Chimie physique*, novembre 1919.

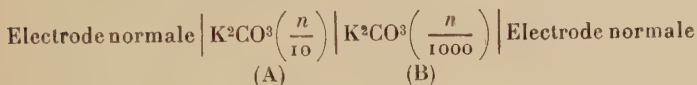
⁽²⁾ Voir *C. R. A. S.*, 19 juillet 1919.

OH^- , soit d'ions La^{+++} ou ions Ce^{+++}) et leur perméabilité à l'ion Cl^- .

Mais c'est surtout l'étude sur des septums inertes en baudruche, gélatine, vessie de porc, etc. d'un certain état de polarisation qui s'établit — *sans source électrique extérieure au système* — lorsque ces septums séparent deux solutions d'électrolytes acides ou basiques d'inégale concentration et des modifications remarquables qu'apportent dans le débit des ions cet état électrique particulier qui s'est montrée féconde dans la représentation que nous cherchons à nous faire.

C'est donc par la description de ce phénomène de polarisation que nous empruntons à l'exposé de P. Girard que nous commencerons cette étude ; et c'est sur l'analogie quant aux effets sélectifs, de cet état de polarisation et de l'état électrique des parois des cellules vivantes tel que le suggère l'étude de leur déplacement dans un champ que repose la tentative d'interprétation dont nous esquisserons les grandes lignes.

(II). Exp. soit un système liquide :



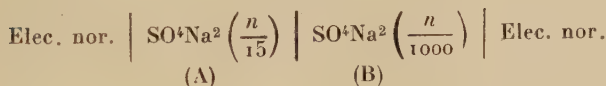
dont le voltage

$$\pi = 0 \text{ volt } 026$$

L'interposition d'un septum de même nature entre (A) et (B) donne :

$$\pi' = 0 \text{ volt } 060$$

(III) Exp. Soit enfin le système :



qui donne

$$\pi = 0 \text{ volt } 014$$

L'interposition de septum entre (A) et (B) n'en modifie pas le voltage qui reste

$$\pi' = 0 \text{ volt } 014$$

La présence dans un au moins des éléments du couple liquide d'ions H^+ ou d'ions OH^- est donc la condition nécessaire pour que le cloisonnement de ce couple par un septum en modifie le voltage, qu'il l'accroisse ou qu'il l'abaisse ; tout se passe comme si dans l'expérience (I), la face du septum en contact avec la solution la plus concentrée d' HCl fixait les ions H^+ , la face en contact avec la solution diluée du même acide se revêtant conformément au principe de conservation de l'électricité, d'un même nombre de charges de signe inverse ; la différence de potentiel dont le septum polarisé devient le siège et que mesure $\pi - \pi'$ a donc une orientation inverse de celle du champ électrostatique de diffusion d' HCl .

Dans l'expérience (II) tout semble encore se passer comme

si c'étaient les ions OH^- que fixait la face du septum en contact avec la solution alcaline la plus concentrée ; au voisinage de l'autre face s'accumulera un nombre égal de charges de signe inverse ; la différence de potentiel du septum polarisé ayant cette fois la même orientation que celle du champ électrostatique de diffusion de K^2CO_3 , l'accroissement de voltage du couple par son cloisonnement n'a rien non plus qui nous surprenne.

Il était tout indiqué de rapprocher ces résultats de ceux obtenus par M. Jean Perrin ⁽¹⁾ au cours de ses recherches sur l'électrisation des parois par contact. On sait, en effet, le rôle tout à fait prépondérant, presque exclusif, qu'y jouent les ions H^+ et les ions OH^- , de beaucoup les plus mobiles, ce qui aide à comprendre leur facile adsorption par les parois en contact avec les solutions qui les recèlent.

Les ions monovalents autres que les ions H^+ et OH^- agissent bien peu, s'ils agissent ; M. Perrin n'a pas pu trouver pour sa part de sels à radicaux monovalents qui électrisent notablement des parois quelconques.

Quant aux ions polyvalents des deux signes, voici le rôle qu'a été conduit M. Perrin à leur attribuer :

« Etant donnée une liqueur, acide ou alcaline, qui électrise une paroi avec un certain signe, l'addition à cette liqueur d'un ion polyvalent de même signe n'accroît pas l'électrisation ; mais l'addition d'un ion polyvalent de signe opposé diminue beaucoup cette électrisation. L'influence des ions bivalents est très inférieure à celle des ions trivalents, elle-même très inférieure à celle des ions tétravalents ». Or en ajoutant aux solutions acides ou aux solutions alcalines qui constituaient les couples liquides des ions polyvalents négatifs, dans le cas des solutions acides, ou positifs, dans le cas de solutions alcalines, on observe une diminution corrélative de la différence $\pi - \pi'$: le cloisonnement du cou-

⁽¹⁾ *Journal de Chimie physique*, 1904, t. II, p. 601 et suiv.

ple cessant d'avoir pour effet d'en modifier notablement le voltage :

$$\text{El. n.} \left| \text{HCl} \left(\frac{n}{10} \right) + \text{K}^4\text{FeCy}_6 \left(\frac{n}{100} \right) \right| \text{HCl} \left(\frac{n}{100} \right) + \text{K}^4\text{FeCy}_6 \left(\frac{n}{1000} \right) \left| \text{El. n.} \right.$$

(A)
(B)

dont le voltage est

$$\pi = 0 \text{ volt } 040$$

l'interposition d'un septum entre (A) et (B) donne :

$$\pi' = 0 \text{ volt } 039$$

Il est à peine besoin d'ajouter que cet état de polarisation du septum diminue avec le progrès de la diffusion pour s'annuler complètement lorsqu'un état d'équilibre du système est réalisé.

Et nous soulignerons enfin son caractère d'instantanéité. Immédiatement après l'interposition d'une paroi entre les deux éléments du couple liquide, la différence de potentiel de polarisation atteint une valeur très voisine de sa valeur maxima, et la rapidité avec laquelle est atteint ce plateau est tout à fait indépendante de l'épaisseur de la paroi, qui peut n'avoir qu'une fraction de millimètre (baudruche) ou plusieurs centimètres (bouchon de gélatine). Cette instantanéité est un des caractères importants qui différencient ce phénomène de polarisation des polarisations habituellement étudiées qui ne s'établissent pas d'emblée, mais progressivement dans le temps ».

Ce phénomène de polarisation ne saurait être attribué à autre chose qu'à une condensation d'ions au voisinage des faces du septum. Il pouvait paraître naturel de l'interpréter comme une force électromotrice de filtration. On sait en quoi consiste ce phénomène jadis décrit par Quincke (1).

(1) *Ann. d. Ph. u. Ch.*, 107, p. 1, 1859 ; 110, p. 38, 1860, et *Journ. de Chimie physique*, 1904, t. II, Mémoire de M. Jean Perrin sur l'électrisation de contact, page 609.

Lorsqu'on crée une différence de pression entre deux masses liquides communiquant par un tube capillaire, les charges électriques non adhérentes à la paroi seront entraînées par le liquide en mouvement ; de l'électricité d'un certain signe s'accumulera donc à une extrémité du tube et une quantité égale d'électricité contraire se trouvera en excès à l'autre extrémité. Les deux extrémités seront par suite à des potentiels différents, et un champ électrique, de sens tel qu'il gêne le mouvement imposé au liquide, se réalisera le long du tube. Ce champ ira en croissant, mais de plus en plus lentement, et un état de régime permanent sera atteint, quand la quantité d'électricité ramenée en arrière par conduction au travers les parois ou le liquide lui-même sera devenue aussi grande que celle qui, dans le même temps, est entraînée par convection dans le sens du courant liquide.

Cependant si naturel qu'il puisse paraître d'interpréter comme une force électromotrice de filtration la différence de potentiel qui correspond à la polarisation de la membrane, nous ne pensons pas que la part qui revient au processus de Quincke dans l'ensemble du phénomène soit essentielle. Il est vrai que dans nos expériences nous avons fréquemment enregistré quelque temps après le cloisonnement du système par un septum de petites variations de la différence de potentiel de polarisation qu'il nous paraît naturel d'interpréter comme une force électromotrice de filtration prenant naissance au cours du processus d'osmose. Mais cette force électromotrice de filtration ne doit représenter dans l'ensemble du phénomène qu'une part somme toute assez petite. Ce qui nous oblige à le penser c'est que l'expérience montre que le champ de polarisation du septum peut avoir avec certaines solutions d'électrolytes une orientation inverse de celle qu'on observerait si le glissement des veines liquides (dans le sens où s'effectue l'osmose) engendrait l'accumulation des ions.

Nous pouvons emprunter encore des exemples à ce sujet au mémoire de M. Pierre Girard ⁽¹⁾ :

Soit deux solutions à 1 pour 100 de K^2CO^3 et de SO^4K^2 alcalin, opposées respectivement à l'eau distillée. La mesure de différence de potentiel du système :

Electrode normale | Solution | Eau | Electrode normale
donne respectivement :

dans le cas de K^2CO^3 $\pi = 0$ volt 026

dans le cas de SO^4K^2 alcalin $\pi = 0$ volt 032 ⁽²⁾

Le signe de la veine liquide est positif dans les deux cas. Et l'osmose est positive avec ces deux solutions, c'est-à-dire que l'osmose se dessine de l'eau vers la solution. Nous devrions donc nous attendre à ce que la différence de potentiel du système cloisonné diminuât si l'interprétation qui fait intervenir une force électromotrice de filtration était exacte.

Or, la mesure de différence de potentiel de ce même système cloisonné (champ actif) donne respectivement :

dans le cas de K^2CO^3 $\pi' = 0$ volt 060

dans le cas de SO^4K^2 alcalin $\pi' = 0$ volt 048

La représentation du mécanisme électrostatique qui aboutit à l'accumulation des ions H^+ (en milieu acide) et des ions OH^- (en milieu alcalin) à l'entrée des pores capillaires reste évidemment délicate. Tout ce qu'on peut dire c'est que la couche double qu'engendre l'électrisation d'adsorption joue le rôle d'un obstacle au passage de ces ions vers le milieu de diffusion. On est conduit à penser que ceux-ci s'accumuleront en d'autant plus grand nombre que les canaux du septum seront plus capillaires.

L'expérience montre d'ailleurs que, pour une part exclusive ou tout au moins très prépondérante, c'est à la conden-

(1) *Journal de Chimie physique*, nov. 1919, t. XVII, p. 394.

(2) L'eau correspond au potentiel le plus élevé, la solution au potentiel le moins élevé.

sation des ions H^+ (ou des ions OH^-) qu'il faut attribuer la polarisation de septum, alors même que dans la solution acide baignant l'une de ses faces d'autres cations (Ba^{++} , Mg^{++} par exemple) ou, dans la solution alcaline, d'autres anions figureraient. Les expériences que nous avons faites illustrent cette façon de voir.

(1) *Expérience comparative de polarisation de membrane avec NO^3H seul et $NO^3H + BaCl^2$.*

La différence de potentiel du système :

$$\text{El. Norm.} \left| \underset{(A)}{NO^3H \left(\frac{n}{6,5} \right)} \right| \text{eau} \left| \underset{(B)}{\text{El. Norm.}} \right|$$

est :

$$\pi = 0 \text{ v. } 070.$$

Après interposition d'une membrane en baudruche entre (A) et (B), on obtient un voltage :

$$\pi' = 0 \text{ v. } 044.$$

La différence de potentiel correspondant à la polarisation de la membrane est donc :

$$\pi - \pi' = 0 \text{ v. } 026.$$

La différence de potentiel du système :

$$\text{El. Norm.} \left| \underset{(A)}{BaCl^2 \left(\frac{n}{10} \right) + NO^3H \left(\frac{n}{6,5} \right)} \right| \text{eau} \left| \underset{(B)}{\text{El. Norm.}} \right|$$

est :

$$\pi = 0 \text{ v. } 058.$$

Après interposition de la membrane entre (A) et (B), on obtient :

$$\pi' = 0 \text{ v. } 032.$$

La différence de potentiel correspondant à la polarisation de la membrane est donc :

$$\pi - \pi' = 0 \text{ v. } 026.$$

(2) *Expérience comparative de la polarisation de la membrane avec HI seul et HI + BaCl².*

La différence de potentiel du système :

$$\text{El. Norm.} \left| \text{HI} \left(\frac{n}{6,5} \right) \right|_{\text{(A)}} \text{eau} \left| \text{El. Norm.} \right|_{\text{(B)}}$$

est :

$$\pi = 0 \text{ v. } 072.$$

Après interposition de la membrane entre (A) et (B), on obtient :

$$\pi' = 0 \text{ v. } 044.$$

La polarisation de la membrane est donc :

$$\pi - \pi' = 0 \text{ v. } 028.$$

La différence de potentiel du système :

$$\text{El. Norm.} \left| \text{BaCl}_2 \left(\frac{n}{10} \right) + \text{HI} \left(\frac{n}{6,5} \right) \right|_{\text{(A)}} \text{eau} \left| \text{El. Norm.} \right|_{\text{(B)}}$$

est :

$$\pi = 0 \text{ v. } 064,$$

après interposition entre (A) et (B), on obtient un voltage :

$$\pi' = 0 \text{ v. } 034.$$

La polarisation de la membrane est :

$$\pi - \pi' = 0 \text{ v. } 030.$$

Le potentiel plus élevé se trouve du côté eau et le potentiel moins élevé se trouve du côté solution. C'est-à-dire (A) est de signe + et (B) de signe —.

Nous sommes donc conduits à penser que ce sont principalement les ions H⁺ seuls vraiment actifs avec les ions OH⁻ dans l'électrisation d'adsorption qui polarisent la membrane, la cause profonde du rôle électif de ces ions paraissant résider dans le fait qu'ils sont les ions constitutifs du dissolvant. Les ions Ba⁺⁺ et Mg⁺⁺ resteraient en retrait dans la solution.

CHAPITRE III

Perméabilité aux ions des membranes polarisées

Il nous faut aborder maintenant ce qui constitue l'objet même de notre travail. C'est-à-dire le passage des ions d'un milieu vers l'autre à travers l'obstacle électrostatique que doit créer au niveau de la membrane la polarisation dont elle est le siège.

Nous commencerons par dire quelques mots du cas le plus simple qui fut étudié par M. P. Girard ⁽¹⁾, celui d'une solution d'un seul électrolyte — un acide fort en l'espèce — diffusant dans l'eau à travers un septum.

L'expérience montre en fait qu'à température fixée, pour un même degré de concentration et à travers le même septum, les sels neutres qui ne polarisent pas celui-ci, diffusent plus vite que les acides, bien que les coefficients de diffusion de ces derniers soient considérablement plus élevés. Et si on compare entre eux des acides forts monovalents (HCl , NO^3H) et des acides divalents (acide oxalique) ou trivalents (acide citrique) les quantités de ces acides qui diffusent dans le même temps ne sont nullement proportionnelles à leur coefficient de diffusion, bien que la surface de section, le gradient de concentration, le temps de diffusion et la température soient les mêmes. C'est ainsi que l'acide oxalique dont le coefficient de diffusion est le tiers de celui de NO^3H diffuse presque aussi vite que ce dernier (50 mgr. au lieu de 60 mgr.) et que l'acide citrique dont le coefficient de diffusion est $1/2$ de celui de l'acide oxalique ne diffuse qu'un peu moins vite (42 mgr. au lieu de 50 mgr.).

Or, la polarisation du septum décroît comme nous l'avons dit à mesure que croît la valence de l'anion de l'acide; en

(¹) P. GIRARD. *C. R. A. S*, 19 avril 1909.

sorte que cette polarisation acquiert la signification d'un indice de perméabilité de l'acide.

Les phénomènes se compliquent et gagnent en intérêt lorsqu'un septum sépare de l'eau pure d'avec une solution complexe, constituée par un sel neutre très dissocié, et un acide fort encore plus dissocié.

Envisageons en particulier l'anion et le cation du sel neutre. La théorie de la diffusion des électrolytes, telle que Nernst l'a formulée fait intervenir dans le débit de ces ions deux forces; la poussée osmotique d'une part, et d'autre part le champ que crée l'inégale mobilité de l'anion et du cation. Si à ce champ vient se surajouter le champ additionnel qui correspond à la polarisation du septum, et dont l'orientation pourra être inverse de celle du champ électrostatique de diffusion, nous pouvons faire l'hypothèse que dans ces conditions, les deux ions du sel (les anions et les cations) ne diffuseront plus en proportions chimiquement équivalentes et que le passage des cations par exemple, soit rendu très difficile par l'accumulation des ions H^+ à l'entrée des conduits capillaires; telle fut la représentation qui fut à l'origine des recherches que commença d'effectuer M. Pierre Girard sur la diffusion des électrolytes à travers les septums. En fait l'expérience donne raison à ce point de vue ⁽¹⁾.

Si la solution diffusante est constituée par du $BaCl^2$ et un acide fort (NO^3H par exemple) à des concentrations telles que, en tenant compte des coefficients de dissociation, le nombre d'anions Cl^- est égal au nombre d'anions NO^3- et le nombre de cations H^+ égal à la moitié du nombre de cations Ba^{++} ; on observe que le nombre d'ions Ba^{++} diffusés, à quelque anion qu'on le rapporte (NO^3 ou Cl), est toujours très inférieur à ce qu'exigerait l'équivalence chimique (alors qu'à travers une membrane soigneusement débarrassée de toute trace d'électrolytes le Cl et le Ba d'une solution

(1) P. GIRARD. *C. R. A. S.*, 19 août 1918.

de BaCl^2 neutre diffusent en proportions exactement équivalentes).

Des ions Ba^{++} sont donc arrêtés dans la solution au voisinage de la membrane polarisée; il en serait de même pour les ions Mg^{++} dans des conditions exactement comparables.

Exp. (I). Soit une diffusion avec la solution formée de $\text{BaCl}^2 \left(\frac{n}{10} \right) + \text{NO}^3\text{H} \left(\frac{n}{6,5} \right)$ à travers une membrane en baudruche dans de l'eau distillée pendant une demi-heure.

Le dosage chimique donne comme composition du milieu de diffusion :

Cl	= 0,0100
Ba	= 0,0013
NO^3	= 0,0070
H	= 0,0143

Ces quantités sont exprimées en ions-gramme par litre de liqueur diffusée.

Exp. (II). Soit une diffusion avec la solution formée de $\text{MgCl}^2 \left(\frac{n}{10} \right) + \text{NO}^3\text{H} \left(\frac{n}{6,5} \right)$ à travers une membrane en baudruche dans les mêmes conditions.

On trouve dans la liqueur diffusée :

Cl	= 0,0080
Mg	= 0,0012
NO^3	= 0,0060
H	= 0,0120

On voit que les deux ions du sel qui diffusent sont loin d'être en proportions chimiquement équivalentes. Mais l'obstacle apporté par la membrane polarisée au passage des cations du sel ne saurait mettre en échec le principe absolument général de la conservation de l'électricité. Dans l'eau, où les anions et les cations diffusent, les charges positives doivent équilibrer exactement les charges négatives. L'hypothèse de l'apparition de charges libres non compensées est à rejeter *à priori*; et en fait les résultats de l'analyse chimi-

que quantitative du milieu de diffusion satisfont très exactement, comme le montrent les expériences ci-dessus, à la loi de compensation.

Comme les anions du sel aussi bien que ceux de l'acide diffusent en excès par rapport au Ba et au Mg, ce ne peut être qu'avec les ions H^+ que s'établit cette compensation. Du point de vue chimique qui est celui de l'observateur que préoccuperait seulement la composition qualitative et quantitative du milieu de diffusion, tout doit alors se passer comme si l'addition d'un sel de Ba ou de Mg à une solution d'un acide fort accroissait notablement la diffusion des ions H^+ à travers le septum.

C'est ce que l'expérience vérifie très bien lorsqu'à travers une membrane de même nature et de même section, à la même température, on fait diffuser corrélativement pendant le même temps, une solution d'un acide fort et une solution de cet acide additionné d'un sel de Ba ou de Mg.

Les expériences que nous reproduisons ci-dessous nous montrent la généralité de ce phénomène :

Nature de solutions qui diffusent		Quantité de H dans la liqueur diffusée en atomes-gramme par litre
1.	$NO^3H\left(\frac{n}{6,5}\right)$ seul	0,0098
	$NO^3H\left(\frac{n}{6,5}\right) + BaCl^2\left(\frac{n}{10}\right)$	0,0143
2.	$HI\left(\frac{n}{6,5}\right)$ seul	0,0069
	$HI\left(\frac{n}{6,5}\right) + BaCl^2\left(\frac{n}{10}\right)$	0,0113
3.	$CCl^3CO^2H\left(\frac{8}{100} \text{ Norm.}\right)$ seul	0,0029
	$CCl^3CO^2H\left(\frac{8}{100} \text{ Norm.}\right) + Ba(NO^3)^2\left(\frac{n}{20}\right)$	0,0057

	Nature de solutions qui diffusent	Quantité de H dans la liqueur diffusée en atomes-gramme par litre
4.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCOOH} \left(\frac{4}{10} \text{ Norm.} \right) \text{ seul} \end{array} \right.$	0,0132
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCOOH} \left(\frac{4}{10} \text{ Norm.} \right) + \text{BaCl}_2 \left(\frac{n}{10} \right) \end{array} \right.$	0,0165
5.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NO}^3\text{H} \left(\frac{n}{6,5} \right) \text{ seul} \end{array} \right.$	0,0098
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NO}^3\text{H} \left(\frac{n}{6,5} \right) + \text{MgCl}_2 \left(\frac{n}{10} \right) \end{array} \right.$	0,0120

Ces diffusions furent faites à travers des membranes en baudruche pendant une demi-heure avec un osmomètre à 6,5 cm. de diamètre et plongé dans une cuve contenant 250 cm³ d'eau distillée.

Il est facile de mettre qualitativement en évidence en colorant le milieu de diffusion par la solution de bromothymol bleu (Dibromothymolsulphone phtaléine) ⁽¹⁾ cette différence de débit des ions H. La coloration bleue du milieu de diffusion (neutralité correspondant à une valeur de $P_H = 7,6$) a déjà viré complètement au jaune lorsque la solution d'acide est additionnée d'un sel de Ba, alors que le virage commence à peine lorsque la solution est constituée par l'acide seul.

Ainsi à n'envisager que le passage des cations dans le

⁽¹⁾ Pour préparer la solution de cet indicateur, on dissout 0 gr. 1 de cet indicateur dans 50 cc. d'alcool à 95°. On obtient ainsi la solution-mère, à conserver dans un flacon bouché à la paraffine. Pour l'usage, on mélange ordinairement 5 cc. de cette solution alcoolique à 45 cc. d'eau distillée, ce qui donne une concentration de 0,02 pour 100. On emploie V à XX gouttes de cette solution aqueuse pour 10 cc. de liquide à examiner (Voir J. BLANC et E. POZERSKI. *Annales de Médecine*, 1920, t. VIII, n° 5, p. 401). On peut aussi se servir de Thymol bleu (Thymol sulfone phtaléine) pour zone alcaline préparé de la même manière que précédemment.

milieu de diffusion, la polarisation du septum qui ralentit le passage des uns semble favoriser le passage des autres ; ce sont les ions H^+ plus mobiles qui comblent le déficit des charges que crée l'accumulation dans la solution des cations qui s'y trouvent bloqués. Le septum polarisé se comporte en somme comme un modificateur sélectif de la mobilité des cations.

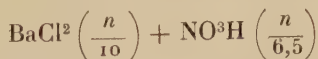
Envisageons maintenant le passage des anions. Les conditions de nos expériences étaient telles, comme nous l'avons dit, que les concentrations, les valences et les mobilités étaient les mêmes pour les anions du sel et les anions de l'acide (la mobilité de l'anion trichloracétique est un peu moindre que celle des autres anions). Il n'y a donc, *à priori* aucune raison d'ordre atomique ou électrostatique pour que le passage des uns ou des autres se trouve favorisé. Cependant l'inégalité des débits fut un résultat constant des expériences que nous allons décrire maintenant.

Ces expériences de diffusion d'une durée d'une demi-heure sont faites à travers une membrane en baudruche dans un vase contenant 250 cc. d'eau distillée. L'osmomètre qui contient la solution à diffuser a 6 cm. 5 de diamètre. Les concentrations de $BaCl^2$ et de NO^3H , par exemple, sont telles que :

le nombre d'anions $Cl^- =$ le nombre d'anions NO^{3-}

le nombre de cations $H^+ = 1/2$ du nombre de cation Ba^{++} .

I. *Diffusion faite avec la solution formée de :*



Le degré de dissociation de $BaCl^2 \left(\frac{n}{10} \right)$ à 25° étant :

$$\alpha = 0,70$$

Le degré de dissociation de $NO^3H \left(\frac{n}{6,5} \right)$ à 25° étant :

$$\alpha = 0,88.$$

Dans la liqueur diffusée, on trouve par le dosage :

Cl	=	0,0100	ions-gramme	par litre
Ba	=	0,0013	—	—
NO ³	=	0,0070	—	—
H	=	0,0143	—	—

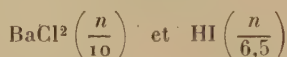
Le dosage de Cl se fait par la méthode gravimétrique en pesant, dans un creuset de Gooch, avec une balance Curie très sensible, le précipité de AgCl obtenu au moyen de NO³Ag, après le filtrage et séchage à 130°.

Le Ba se dose gravimétriquement à l'état de SO⁴Ba.

Le NO³ se dose par une méthode colorimétrique employée en micro-chimie au moyen de diphenylamine (en solution de SO⁴H²). On compare, par le moyen d'un colorimètre, la coloration de l'échantillon à doser à celle de l'étalon préparé d'avance. Cette méthode de dosage donne une approximation de 6 à 7 o/o.

Enfin, on dose H volumétriquement par l'acidimétrie.

(II). *Diffusion faite avec la solution formée de :*



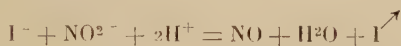
le degré de dissociation de HI $\left(\frac{n}{6,5} \right)$ à 25° étant $\alpha = 0,86$.

La liqueur diffusée contient :

Cl	=	0,0083	ions-gramme	par litre
Ba	=	0,0011	—	—
I	=	0,0073	—	—
H	=	0,0135	—	—

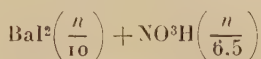
La séparation de l'iode d'avec le chlore se fait par la méthode de Gooch qui est basée sur la propriété de l'acide nitreux de ne mettre en liberté que l'iode dans une solution

étendue de ces deux ions halogènes. L'iode s'élimine par chauffage à l'ébullition.



On dose donc sur une portion de liqueur diffusée la somme des halogènes, en les précipitant à l'état de sel d'Ag. Dans une autre portion, on élimine l'iode au moyen de l'acide nitreux : on dose le Cl dans le résidu en le précipitant par NO_3Ag et on calcule la quantité d'iode par différence.

(III). *Diffusion faite avec la solution formée de :*



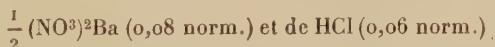
le degré de dissociation de $BaI_2\left(\frac{n}{10}\right)$ à 25° étant $\alpha = 0,70$.

La liqueur diffusée contient :

I = 0,0090 ions-gramme par litre			
Ba = 0,0009	—	—	—
$NO_3 = 0,0067$	—	—	—
H = 0,0139	—	—	—

On dose I gravimétriquement à l'état de AgI.

(IV). *Diffusion faite avec la solution formée de :*



le degré de dissociation de $\frac{1}{2} (NO_3)_2Ba (0,08 \text{ norm.})$ à 25° étant $\alpha = 0,70$

le degré de dissociation de $HCl (0,06 \text{ norm.})$ à 25° étant $\alpha = 0,95$.

La liqueur diffusée contient :

$NO_3 = 0,0019$ ions-gramme par litre			
Ba = 0,0003	—	—	—
Cl = 0,0026	—	—	—
H = 0,0039	—	—	—

(V). *Diffusion avec la solution formée de :*



le degré de dissociation de $\text{MgCl}^2 \left(\frac{n}{10} \right)$ à 25° étant $\alpha = 0,65$.

La liqueur diffusée donne :

Cl	= 0,0080	ions-gramme	par litre
Mg	= 0,0012	—	—
NO ³	= 0,0060	—	—
H	= 0,0120	—	—

On dose Mg à l'état de pyrophosphate de Mg : on traite une solution de magnésium par un orthophosphate alcalin en présence de chlorure d' NH^4 et de l'ammoniaque, tout Mg est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien qui, par calcination, est transformé en pyrophosphate de Mg que l'on pèse :



(VI). *Diffusion avec une solution formée de :*



le degré de dissociation de $\text{Ba}(\text{NO}^3)^2 \left(\frac{n}{20} \right)$ à 25° étant $\alpha = 0,68$

le degré de dissociation de $\text{CCl}^3\text{CO}^2\text{H} \left(\frac{8}{100} \text{ Norm.} \right)$ à 25° étant $\alpha = 0,85$.

Le dosage de liqueur diffusée donne :

NO ³	= 0,0040	ions-gramme	par litre
Ba	= 0,0003	—	—
CCl ³ CO ²	= 0,0023	—	—
H	= 0,0057	—	—

La quantité de CCl^3CO^2 se déduit par différence en connaissant la quantité respective de NO^3 , Ba et H.

Les chiffres précédemment exposés sont la moyenne de plusieurs expériences. On remarque que l'anion du sel de l'expérience (I) est devenu l'anion de l'acide dans l'expé-

rience (IV). Mais le rapport de la quantité de Cl à celle de NO^3 est presque le même.

Jusqu'ici, dans nos expériences, les cations du sel étaient divalents. Pour montrer la généralité du phénomène, nous avons également eu recours à un sel à cation monovalent — le NH^4Cl .

Mais ici la charge de l'ion NH^{4+} est deux fois plus petite que celle de l'ion Ba^{++} ou de l'ion Mg^{++} ; on peut prévoir que l'obstacle électrostatique offert par la membrane polarisée s'opposera moins efficacement au passage des cations du sel. C'est ce que l'expérience a vérifié; encore que l'excès du nombre des anions diffusés (qu'il s'agisse de ceux du sel ou de ceux de l'acide) reste encore important.

Soit une diffusion avec une solution formée de NH^4Cl $\left(\frac{n}{5}\right)$ et NO^3H $\left(\frac{n}{5,5}\right)$ (le degré de dissociation de NH^4Cl $\left(\frac{n}{5}\right)$ à 25° étant $\alpha = 0,78$; celui de NO^3H $\left(\frac{n}{5,5}\right)$ à la même température étant $\alpha = 0,86$). Les conditions expérimentales restaient les mêmes que précédemment. Toutefois, le septum était en vessie de porc et la durée de diffusion de 45 minutes.

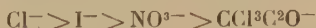
L'analyse quantitative du milieu de diffusion a fourni les résultats suivants :

Cl	=	0,0080	ions-gramme	par	litre
NH^4	=	0,0030	—	—	—
NO^3	=	0,0060	—	—	—
H	=	0,0110	—	—	—

Le dosage de NH^4 par le réactif de Nessler et la méthode colorimétrique donne aisément une approximation de 6 à 7 o/o.

Ici encore on voit bien le déficit, au point de vue de l'équivalence chimique, du nombre des cations NH^{4+} qui ont franchi la membrane. Mais l'écart est moins marqué que dans le cas de sels de Ba ou sels de Mg pour les raisons que nous disions plus haut.

On voit en somme que la classification des anions dans l'ordre des vitesses de passage peut s'établir comme il suit :



Il faut renoncer pour expliquer ces inégalités à l'hypothèse — la plus naturelle qui pût venir à l'esprit — de l'entrée en jeu du facteur *dissociation* et d'une relation d'équilibre qu'on pouvait se représenter comme un obstacle à la diffusion entre les molécules entières et leur fraction dissociée. Sans doute, la dissociation de l'acide (de 85 à 95 o/o) est toujours supérieure à celle du sel (70 o/o); mais que l'ion Cl^- , par exemple appartienne à l'acide, ou qu'il appartienne au sel, il conservera vis-à-vis de l'ion NO_3^- le même excédent de vitesse ou un excédent extrêmement voisin.

Le nombre de cations dont nous avons déterminé les vitesses relatives de passage est trop restreint pour que nous puissions nous faire une opinion définitive sur les facteurs dont dépendent ces vitesses dans les conditions de nos expériences. Il semble pourtant d'après elles, et si l'on compare les résultats relatifs au Cl^- et à I^- , par exemple, que le facteur masse atomique n'intervient que pour une part assez faible et que ce soit un facteur en quelque sorte morphologique, la complexité de l'ion, c'est-à-dire en somme, le volume qu'il occupe qui conditionne ces écarts. La comparaison de NO_3^- avec Cl^- et I^- d'une part et avec $\text{CCl}_3\text{CO}^{2-}$ d'autre part est bien conforme à ce point de vue.

Il devient fort probable que ces différences dans les vitesses de passage des différents anions (fonction de leur complexité) se trouveraient considérablement accrues si les sections de pores à travers lesquelles ils s'engagent étaient suffisamment petites. Les diamètres des pores d'une paroi en baudruche, tissu élastique très distendu, nous apparaissent énormes, comparativement aux interstices intermicellaires des parois des cellules vivantes dont les dimensions ne dépassent pas quelques diamètres moléculaires.

Les processus que nous observons dans nos expériences ne sauraient donc être au point de vue de l'effet sélectif qu'une très grossière et imparfaite imitation de ce qui se passe *in vivo* à la limite de séparation des parois cellulaires et du milieu qui les baigne. Tels quels ils nous ont paru suffisamment suggestifs.

Du point de vue de l'observateur qu'intéresserait seulement ce qu'est devenu à un moment de la durée, la constitution ionique qualitative du milieu de diffusion, le résultat le plus frappant de l'action sélective exercée par la membrane polarisée sur le passage des anions et des cations, c'est l'apparition d'états d'équilibre différents de ceux réalisés au début dans la solution et qui sont la conséquence de variations numériques considérables dans les rapports des concentrations des ions diffusés par comparaison avec ce qu'étaient ces rapports dans la solution originelle.

Si l'on suppose un septum dont les pores sont assez capillaires pour ne pas laisser passer, dans un temps donné, de quantité appréciable de Ba, on ne trouverait plus dans le milieu de diffusion, en ions H^+ , Cl^- et NO_3^- par exemple, que de quoi faire de HCl et NO_3H . Il est impossible de ne pas être frappé de l'analogie de comportement d'un tel septum et de la paroi d'une cellule vivante; c'est au niveau de l'un et de l'autre le même triage sélectif vis-à-vis des ions qui diffusent, et de part et d'autre du septum comme de part et d'autre de la paroi cellulaire la même perturbation dans les groupements ioniques.

Sans doute, les conditions réalisées *in vivo* sont moins simples, la constitution ionique du milieu où baignent les éléments vivants est plus complexe, et en outre c'est une solution électrolytique et non pas de l'eau pure qui constitue le milieu intracellulaire en sorte que l'équilibration des charges que tend à rompre la perméabilité sélective de la paroi polarisée, se rétablira en grande partie par des échanges d'ions à travers cette dernière, mais dans ces échanges l'ac-

tion sélective de cette paroi s'exercera d'une manière très voisine de celle que nous voyons au niveau de notre septum et le résultat sera sans doute dans le milieu intracellulaire tout comme dans notre milieu de diffusion la réalisation d'autres états d'équilibre et l'apparition de groupements ioniques nouveaux.

Cette analogie nous paraît donc étayer sérieusement l'hypothèse qui inspira ces recherches, à savoir que l'état électrique des parois cellulaires dont témoigne, lorsqu'il s'agit de cellules autonomes leur déplacement dans un champ électrique et qui nous parut dès le début assimilable au point de vue de ses effets sélectifs à la polarisation d'un septum inerte, devait jouer dans le chimisme minéral des cellules vivantes, résultant des échanges d'ions entre deux milieux, un rôle de première importance.

CHAPITRE IV

Diffusion à travers les membranes de mélanges d'électrolytes où figurent des molécules peu dissociées.

Jusqu'ici nous n'avons envisagé que des diffusions d'anions et de cations à travers des septums. Les solutions que nous utilisions étaient constituées par des électrolytes fortement dissociés (70 o/o pour les sels neutres et 85 à 95 o/o pour les acides) et les durées de diffusion assez courtes (30 à 45 minutes) pour qu'il fut légitime d'admettre que dans le milieu de diffusion les molécules non dissociées ne devaient figurer qu'en petit nombre. Dans de pareils systèmes, on ne peut donc parler de processus réactionnels au sens où les chimistes l'entendent.

Mais remarquons qu'il n'y aurait pas lieu d'en parler davantage dans une solution d'un sel neutre additionné de molécules acides à peine ou très peu dissociées.

L'addition à une solution de BaCl_2 ou $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ d'un acide à peine dissocié et dont le sel de Ba serait par contre très dissocié ne provoquerait pas l'apparition en proportion décelable de HCl ou NO_3H . Les lois de l'équilibre aussi bien que celles qui régissent l'affinité chimique nous le font prévoir.

Mais il n'en sera plus de même si au cours de la diffusion des ions et des molécules à travers un septum polarisé, les cations arrêtés par celui-ci ne sont plus électriquement compensés par les mêmes anions qui les équilibraient dans la solution. Si par exemple, les ions Ba^{++} d'un chlorure ou d'un nitrate de Ba sont arrêtés en partie, à l'entrée des conduits capillaires, le passage en excès des anions du sel dans le milieu de diffusion aura pour conséquence nécessaire un accroissement de la dissociation de l'acide (des ions H^+ balançant les ions Cl^- ou NO_3^- diffusés). Les ions Ba^{++} seront équilibrés par les anions de l'acide faible et il apparaîtra

dans le milieu en ions H^+ , Cl^- , ou NO_3^- , de quoi faire des quantités notables de HCl ou NO_3H .

La seule détermination du rapport du nombre des cations au rapport du nombre des anions du sel neutre diffusés dans l'eau pure, suffira pour nous renseigner sur la réalité d'un tel processus. Or, c'est bien, en effet, ce que l'analyse révèle.

Voici le résultat d'une série de diffusions avec des solutions constituées par $HCOOH$ et $BaCl_2$: le diamètre de l'osmomètre contenant la solution diffusante était 6 cm. 5 ; la quantité d'eau distillée dans le vase où plonge l'osmomètre était de 250 cm. et la durée de diffusion était de 30 minutes. Pour les concentrations moléculaires de $HCOOH$ que nous utilisons, la proportion de molécules acides dissociées ne dépassait pas de 5 à 12 o/o.

Expérience I. — Pour une solution de $HCOOH \left(\frac{n}{10} \right)$ et de $BaCl_2 \left(\frac{n}{10} \right)$ à travers une membrane en baudruche, on trouve dans le milieu de diffusion :

$$\begin{array}{l} Cl = 0,0040 \text{ atomes-gramme par litre} \\ Ba = 0,0013 \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \end{array}$$

Expérience II. — Pour une solution de $HCOOH \left(\frac{4}{10} \text{ Norm.} \right)$ et de $BaCl_2 \left(\frac{n}{10} \right)$ à travers la membrane en baudruche, on trouve dans le milieu de diffusion :

$$\begin{array}{l} Cl = 0,0050 \text{ atomes-gramme par litre} \\ Ba = 0,0012 \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \end{array}$$

Expérience III. — Pour la solution de $HCOOH \left(\frac{9}{10} \text{ Norm.} \right)$ et $BaCl_2 \left(\frac{n}{10} \right)$ à travers la membrane en baudruche :

$$\begin{array}{l} Cl = 0,0070 \text{ atomes-gramme par litre} \\ Ba = 0,0014 \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \end{array}$$

Expérience IV. — Pour la solution de $HCOOH \left(\frac{4}{10} \text{ Norm.} \right)$

et $\text{BaCl}_2 \left(\frac{n}{10} \right)$ à travers la vessie de porc débarrassée de matières grasses :

Cl = 0,0024 atomes-gramme par litre

Ba = 0,0004 — — —

L'excès des anions Cl^- diffusés (par rapport au nombre d'ions Ba) est comme on le voit très important ; et bien entendu ce ne peut être qu'à l'état d'acide chlorhydrique que peut figurer dans le milieu de diffusion, le Cl excédent ce qu'exigerait l'équivalence chimique. Dans la première expérience ce sont les deux tiers de la quantité de Cl diffusée qui se présentent sous forme d'HCl.

Il est impossible de ne pas être frappé de l'analogie de ces résultats, absurdes au point de vue réactionnel — ils équivaudraient dans le vieux langage chimique au déplacement d'un acide fort par un acide faible — avec les exemples courants qui nous sont offerts par la nature organisée, nous rappellerons simplement ici l'exemple classique de la formation de HCl par les cellules de l'estomac que nous invoquons au début de cet exposé.

Si, négligeant l'action propre de la membrane et cet effet sélectif qui résulte des forces qui s'exercent à son niveau au cours des échanges, nous ne demandons qu'au seul point de vue réactionnel de nous expliquer la genèse de cet acide, notre embarras qui continue d'être celui de tous les chimistes biologistes serait à coup sûr extrême.

CONCLUSIONS

En résumé, lorsqu'une solution d'un sel de Ba, de Mg ou de NH_4 (nous avons choisi ces métaux en raison de la facilité de l'analyse) acidifiée par un acide fort, est séparée de l'eau pure par un septum inerte, ce septum est le siège d'un état de polarisation (sans source électrique extérieure au système) conditionné par l'accumulation d'ions H^+ au voisinage de celle des deux faces qui baigne la solution. La couche double qu'engendre l'électrisation d'adsorption (conformément au processus décrit par Jean Perrin) conditionne cette condensation symétrique d'ions de signe inverse.

Cet état de polarisation confère au septum les remarquables propriétés d'un filtre sélectif vis-à-vis des ions (anions et cations) de la solution. Le passage des cations du sel est entravé ; et c'est avec les cations de l'acide (dont le passage est, de ce fait, favorisé) que sont équilibrés dans le milieu de diffusion les anions du sel et de l'acide qui ont librement diffusé. Quant à ces anions leur vitesse de passage, d'un anion à l'autre, est très différente, et ces différences semblent surtout fonction d'un facteur structural, la complexité de l'anion, c'est-à-dire en somme du volume qu'il occupe.

La conséquence de ce « tri » qui s'effectue au niveau du septum polarisé est l'apparition dans les deux milieux que ce septum sépare de groupements ioniques nouveaux.

Lorsque dans la solution figure un acide très faible, très peu dissocié HCOOH (dont le sel alcalino-terreux est lui très dissocié) l'obstacle apporté par la polarisation des septums au passage des cations du sel, et la nécessité d'équilibrer dans le milieu de diffusion l'excès des anions diffusés, entraînent cette double conséquence de la dissociation de l'acide faible et de l'apparition de l'autre côté du septum d'un acide fort dissocié. Du point de vue réactionnel, ce résultat qui équivaut, dans le langage de l'ancienne chimie au déplace-

ment d'un acide fort par un acide faible, est tout à fait imprévisible.

Dans le monde animal et végétal, les parois des tissus et des cellules vivantes nous offrent des exemples analogues de perméabilité sélective aux ions. D'autre part, l'étude du déplacement dans un champ électrique de cellules autonomes en suspension dans leur milieu, nous révèle au niveau de leurs parois, l'existence de ces mêmes couches doubles que nous avons envisagées comme conditionnant l'état de polarisation des septums ; il nous paraît donc naturel de penser que les mêmes facteurs que nous avons décrits comme efficients au niveau de ceux-ci, jouent dans le triage des ions un rôle sinon exclusif du moins prépondérant au niveau des parois vivantes.

Les conséquences de cette perméabilité sélective seront l'apparition dans les milieux vivants (milieu cytoplasmique et milieu intérieur) d'autres états d'équilibres et de nouveaux groupements ioniques qu'une interprétation purement réactionnelle ne pourrait pas expliquer.

Ce travail a été fait au Laboratoire de M. le Professeur Jean Perrin, à la Sorbonne, dans de très bonnes et très agréables conditions. Qu'il nous soit permis d'adresser à notre Maître le témoignage de toute notre profonde reconnaissance et de notre respectueuse affection.

M. Pierre Girard m'a aidé dans tout ce travail. Il m'a conseillé d'entreprendre le sujet de cette étude ; et il m'a fait profiter largement de sa grande expérience tant au point de vue physico-chimique qu'au point de vue des applications à la Biologie. Enfin, il m'a aidé à la rédaction de ce travail. Je suis heureux de lui exprimer ici toute ma profonde gratitude et mes vifs remerciements.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ISOTOPES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 mai 1922.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

